

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B41M 5/124

D21H 21/14 D21H 19/36

C09D161/06

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99113921.6

[43]公开日 2000年3月15日

[11]公开号 CN 1247130A

[22]申请日 1999.7.28 [21]申请号 99113921.6

[71]申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路130号

[72]发明人 古宏晨 沈军 徐云龙

刘玉明 王正青

[74]专利代理机构 华东理工大学专利事务所

代理人 罗大忱

权利要求书3页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 无碳复写纸显色剂

[57]摘要

本发明属于无碳复写纸显色剂技术领域，公开了一种含金属鳌合物的烷基水杨酸酚醛树脂显色剂及其制备方法。本发明以对位烷基或芳基取代酚、对位烷基或芳基取代水杨酸、甲醛和多价金属离子为原料合成一种改性的金属水杨酸酚醛树脂，并在水杨酸的苯环上引入长碳链的烷基。所说的显色剂性能稳定，显色速度为45~65%，显色色差为63~78，且其制备工艺亦较简便，易于工业化，能够满足工业生产和人们日常生活的需要。

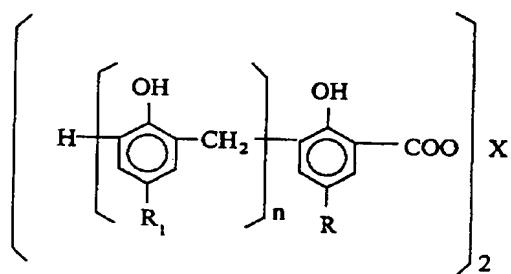
ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种无碳复写纸显色剂,其特征在于主要由金属水杨酸酚醛树脂、粘接剂、分散剂和水组成,其组成比如下:

金属水杨酸酚醛树脂	300 ~ 630 份(以重量为基准)
分散剂	0.5 ~ 2.5 份
粘接剂	10 ~ 30 份
水	350 ~ 480 份

所说的改性金属水杨酸酚醛树脂的化学结构式如下所示:



式中:  $R_1$ 、 $R$  为氢或  $C_3 \sim C_{12}$  的烷基;  $n = 1 \sim 3$ ;  $X$  为  $Mg$ 、 $Al$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Cu$ 、 $Ti$ 、 $Ni$ 、 $Co$  或  $Sr$  中的一种;

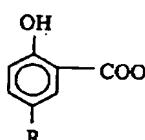
所说的分散剂为美国罗姆-哈斯公司生产的 Tamol 850、美国胶体化学股份有限公司生产的 Colloid 230 或聚丙烯酸钠中的一种;

所说的粘接剂为明胶、淀粉、羟甲基纤维素、阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚酰胺或吡咯烷酮和苯乙烯-丁二烯共聚物中的一种;

2. 如权利要求 1 所述的显色剂,其特征在于优选的  $X$  为  $Zn$ ; 优选的分散剂为聚丙烯酸钠; 优选的粘接剂为聚乙烯醇。
3. 如权利要求 1 所述的显色剂,其特征在于  $R_1$ 、 $R$  可以相同或不同。
4. 如权利要求 1 所述的显色剂,其特征在于  $R_1$ 、 $R$  为直链、支链、环状或无环结构中的一种。
5. 如权利要求 1 — 4 所述的显色剂的制备方法,其特征在于:

将 150 ~ 280 份(重量,下同)烷基水杨酸、60 ~ 190 份烷基酚和 50 ~ 110 份甲醛置于反应釜中,加热至 90 ~ 110 ℃,再加入 10 ~ 55 份的水、0.5 ~ 2.5

份的分散剂、25~45份金属氧化物以及10~30份的粘接剂,回流反应2~4小时,并用水调节其含固量至45~55%(wt%),可获光滑的微粘液显色剂;所说的烷基水杨酸为具有如下结构通式的化合物:



所说的烷基酚为具有如下结构通式的化合物:



其中: R<sub>1</sub>、R为氢或C<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>的烷基;

所说的金属氧化物为Mg、Al、Ca、Cu、Ti、Ni、Co、Sr或Zn的氧化物中的一种;

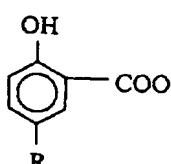
所说的分散剂为美国罗姆-哈斯公司生产的Tanol 850、美国胶体化学股份有限公司生产的Colloid 230或聚丙烯酸钠中的一种;

所说的粘接剂为明胶、淀粉、羟甲基纤维素、阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚酰胺或吡咯烷酮和苯乙烯-丁二烯共聚物中的一种;

#### 6. 如权利要求1~4所述的显色剂的制备方法,其特征在于:

将150~280份(重量,下同)烷基水杨酸、60~190份烷基酚和50~110份甲醛置于反应釜中,加热至90~110℃,再加入10~55份的水、0.5~2.5份的分散剂、25~45份金属氧化物,回流反应2~4小时,真空抽去水分,冷却后获得浅黄色、熔点为70~140℃的固体,将该固体粉碎后加入10~30份粘接剂,用水调节其固量至45~55%(wt%),可获得光滑的微粘液显色剂;

所说的烷基水杨酸为具有如下结构通式的化合物:



所说的烷基酚为具有如下结构通式的化合物:

19·06·06



其中：R<sub>1</sub>、R为氢或C<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>的烷基；

所说的金属氧化物为Mg、Al、Ca、Cu、Ti、Ni、Co、Sr或Zn的氧化物中的一种；

所说的分散剂为美国罗姆-哈斯公司生产的Tamol 850.、美国胶体化学股份有限公司生产的Colloid 230或聚丙烯酸钠中的一种；

所说的粘接剂为明胶、淀粉、羟甲基纤维素、阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚酰胺或吡咯烷酮和苯乙烯-丁二烯共聚物中的一种。

2019·016·06

## 说 明 书

### 无碳复写纸显色剂

本发明属于无碳复写纸显色剂技术领域,涉及一种含金属鳌合物的烷基水杨酸酚醛树脂显色剂及其制备方法。

在信息处理用的纸品中,无碳复写纸是颇为引人注目的一种。目前,无碳复写纸已广泛应用于各行各业的办公事务中,如表格、发票、帐单和标签等,还可以用于仪表的显示记录。因此无碳复写纸的制备技术引起了人们广泛的重视,而用于无碳复写纸的显色剂更是得到了众多科技人员的关注。许多专利和文献分别公开了无碳复写纸的显色剂及其制备技术,如:

(1) 专利 EP.0 482 409A1 (1991)公开了一种由壬基水杨酸与甲醛合成的显色剂,该显色剂显色速度快,显色浓度高,但该显色剂所产生的色彩在阳光下回退色和变黄;

(2) 公开特许公报 (A) 平 4-118280 公开了一种以淀粉为络合剂,并加入各种无机物的显色剂及其制备方法,该显色剂价格较便宜,但不易保存;

(3) 美国 Schenectady 公司生产了一种 HRJ-13205 显色剂,该显色剂是以烷基水杨酸、烷基取代酚、甲醛和金属化合物为原料进行缩合而获得的,是目前较理想的一种显色剂。但该显色剂依然存在不易保存和低温下显色速度慢的缺点。

综上所说,开发研究一种新的无碳复写纸显色剂已成为人们的迫切需要。

本发明的目的在于公开一种新的含金属鳌合物的烷基水杨酸酚醛树脂无碳复写纸显色剂,以克服现有显色剂的上述缺陷。

本发明的构思是这样的:

(1) 本发明以对位烷基或芳基取代酚、对位烷基或芳基取代水杨酸、甲醛和多价金属离子为原料合成一种改性的金属水杨酸酚醛树脂。由于对位烷基或芳基取代酚、对位烷基或芳基取代水杨酸对羟基有保护和稳定作用,使其不易被氧化而变黄;同时,水杨酸的邻位有羧基存在,而羧基作为吸电子基团,能使苯环上电子云密度降低,成为较好的电子接受体,能提高显色性能。因此,采用所说的树脂制备的显色剂水溶液呈乳白色,色泽浅,显色性能好,制得的无碳复写纸品位较高;

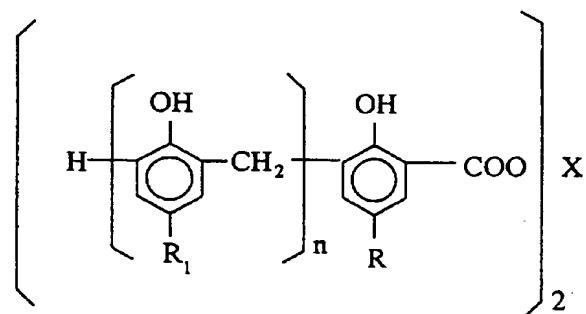
(2) 本发明在水杨酸的苯环上引入长碳链的烷基,使显色剂具有较好的油溶性,可以加快显色速度;

(3) 本发明引入金属离子,使金属离子与树脂形成鳌合物,能提高显色剂与无色染料的反应活性,增强显色和抗氧化性能,以提高显色剂的抗老化稳定性。

依据上述构思,本发明研究开发了一种改性金属水杨酸酚醛树脂显色剂,主要由金属水杨酸酚醛树脂、粘接剂、分散剂和水组成,其组成比如下:

金属水杨酸酚醛树脂	300 ~ 630 份(以重量为基准)
分散剂	0.5 ~ 2.5 份
粘接剂	10 ~ 30 份
水	350 ~ 480 份

所说的改性金属水杨酸酚醛树脂的化学结构式如下所示:



式中:  $R_1$ 、 $R$  为氢或  $C_3 \sim C_{12}$  的烷基,两者可以相同,也可以不同; 可以是直链,也可以是支链; 可以是环状,也可以是无环结构,常用的如对叔丁基、异丁基、正丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、正己基、正辛基和壬基等;

$n = 1 \sim 3$ ;

$X$  为多价金属离子,常用的是  $Mg$ 、 $Al$ 、 $Ca$ 、 $Cu$ 、 $Ti$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Sr$  或  $Zn$  中的一种,优选的为  $Zn$ ;

所说的分散剂为美国罗姆-哈斯公司生产的 Tamol 850、美国胶体化学股份有限公司生产的 Colloid 230 或聚丙烯酸钠中的一种,优选的是聚丙烯酸钠。分散剂的主要作用是使显色剂中的粒子不发生团聚而均匀分散;

所说的粘接剂为明胶、淀粉、羟甲基纤维素、阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚酰胺或吡咯烷酮和苯乙烯-丁二烯共聚物中的一种,优选的是聚乙烯醇;

粘接剂的主要作用是使树脂小颗粒表面形成一薄膜,由原来的连续相转变为分散于水中的稳定的分散相。

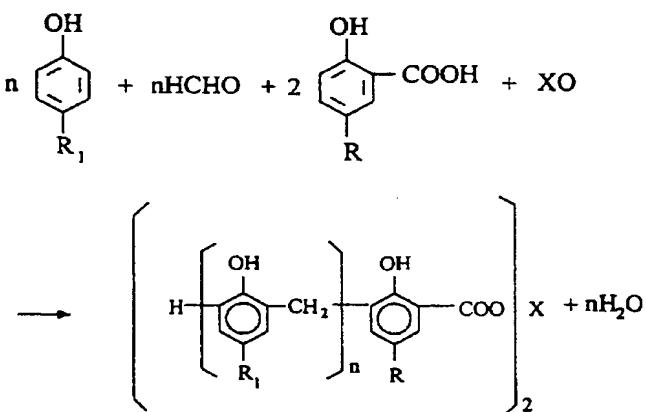
所说的显色剂是含固量为 45 ~ 55% 的光滑的微粘液。采用常规的方法进行复配,即可成为涂布液,用于制备无碳复写纸。

所说的显色剂可以按照以下二种方法进行制备:

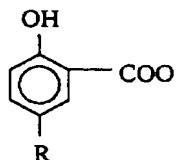
(1) 将 150 ~ 280 份(重量,下同)烷基水杨酸、60 ~ 190 份烷基酚和 50 ~ 110 份甲醛置于反应釜中,加热至 90 ~ 110 ℃,再加入 10 ~ 55 份的水、0.5 ~ 2.5 份的分散剂、25 ~ 45 份金属氧化物以及 10 ~ 30 份的粘接剂,回流反应 2 ~ 4 小时,并用水调节其含固量至 45 ~ 55%(wt%),可获光滑的微粘液显色剂;

(2) 将 150 ~ 280 份(重量,下同)烷基水杨酸、60 ~ 190 份烷基酚和 50 ~ 110 份甲醛置于反应釜中,加热至 90 ~ 110 ℃,再加入 10 ~ 55 份的水、0.5 ~ 2.5 份的分散剂、25 ~ 45 份金属氧化物,回流反应 2 ~ 4 小时,真空抽去水分,冷却后获得浅黄色、熔点为 70 ~ 140 ℃的固体,将该固体粉碎后加入 10 ~ 30 份粘接剂,并用水调节其固量至 45 ~ 55%(wt%),可获得光滑的微粘液显色剂。

在上述制备过程中,烷基水杨酸、烷基酚、甲醛和金属氧化物反应生成改性金属水杨酸酚醛树脂,其反应式如下所示:



所说的烷基水杨酸为具有如下结构通式的化合物:



19·06·06

所说的烷基酚为具有如下结构通式的化合物:



所说的金属氧化物 XO 既可以作为酸性催化剂,使烷基水杨酸、烷基酚和甲醛缩合为线性聚合物,同时又可生成含金属鳌合物的改性金属水杨酸酚醛树脂;

式中: n、X、R<sub>1</sub>、R 同上所说。

所说的显色剂的质量指标可用 GB-16797-1997 标准进行检验,其结果如下:

显色速度 45 ~ 65% 显色色差 63 ~ 78

由此可见,本发明所说的显色剂是一种性能十分优良的显色剂,其制备亦较简便,易于工业化,能够满足工业生产和人们日常生活的需要。

#### 实施例 1

将 240 份(重量,下同)壬基水杨酸、180 份对位正辛基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 22 份水,1 份聚丙烯酸钠、32 份氧化锌、20 份聚乙烯醇和 55 份 90 ℃ 的水,回流反应 3 小时至反应液呈乳白色分散液,用 100 微米的过滤网过滤分散液,即获得所说的液态显色剂,并用水调节其含固量至 55%。采用 GB-16797-1997 标准进行检验,其各项指标如下:

显色速度 65% 显色色差 73

#### 实施例 2

将 240 份(重量)(下同)辛基水杨酸、180 份壬基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 22 份水,2 份聚丙烯酸钠、25 份氧化锌、10 份聚乙烯醇和 55 份 100 ℃ 的水,回流反应 3 小时至反应液呈乳白色分散液,用 100 微米的过滤网过滤分散液,即获得所说的液态显色剂,并用水调节其含固量为 55%。其各项指标如下:

显色速度 65% 显色色差 73

#### 实施例 3

将 240 份(重量)(下同)壬基水杨酸、180 份对位叔丁基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 22 份水,0.5 份聚丙烯酸钠、32 份氧化锌、20 份聚

乙烯醇和 55 份 98 ℃的水,回流反应 2 小时至反应液呈乳白色分散液,用 100 微米的过滤网过滤分散液,即获得所说的液态显色剂,并用水调节其含固量为 55%。其各项指标如下:

显色速度 58% 显色色差 74

#### 实施例 4

将 240 份(重量)(下同)壬基水杨酸、180 份对位叔丁基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 20 份水,1 份聚丙烯酸钠、32 份氧化锌,回流反应 3 小时,即获得所说的固态显色剂,其熔点为 120 ℃,将该固体湿法粉磨,并加入 20 份聚乙烯醇和 55 份水,调制成含固量为 55% 的液态显色剂,其各项指标如下:

显色速度 64% 显色色差 76

#### 实施例 5

将 240 份(重量)(下同)辛基水杨酸、180 份对位叔丁基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 20 份水,1 份聚丙烯酸钠、32 份氧化锌,回流反应反应 3 小时,即获得所说的固态显色剂,其熔点为 120 ℃,将该固体湿法粉磨,并加入 20 份聚乙烯醇和 55 份水,调制成含固量为 55% 的液态显色剂,其各项指标如下:

显色速度 59% 显色色差 71

#### 实施例 6

将 240 份(重量)(下同)壬基水杨酸、180 份对位叔丁基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 20 份水,1 份聚丙烯酸钠、40 份三氧化二铝,回流反应 3 小时,即获得所说的固态显色剂,其熔点为 120 ℃,将该固体湿法粉磨,并加入 20 份聚乙烯醇和 55 份水,调制成含固量为 55% 的液态显色剂,其各项指标如下:

显色速度 45% 显色色差 63

#### 实施例 7

将 240 份(重量)(下同)辛基水杨酸、180 份对位叔丁基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 20 份水,1 份 HX301、32 份氧化锌,回流反应至反应 3 小时,即获得所说的固态显色剂,其熔点为 120 ℃,将该固体湿法粉磨,并加入 20 份聚乙烯醇和 55 份水,调制成含固量为 55% 的液态显色剂,其各项指标如下:

09·00·06

显色速度 58% 显色色差 70

#### 实施例 8

将 240 份(重量)(下同)壬基水杨酸、180 份对位叔丁基酚和 100 份甲醛置于反应釜中,加热至 98 ℃,加入 22 份水,1 份聚丙烯酸钠、32 份氧化锌,20 份阿拉伯胶和 55 份 90 ℃的水,回流反应 4 小时至反应液呈乳白色分散液,用 100 微米的过滤网过滤分散液,即获得所说的液态显色剂,并用水调节其含固量为 54%。技术指标如下:

显色速度 60% 显色色差 70